

29.10.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

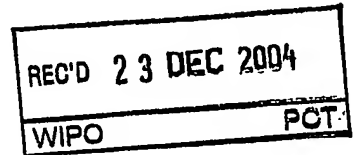
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年10月29日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-368606  
[ST. 10/C]: [JP2003-368606]

出 願 人  
Applicant(s): 出光興産株式会社

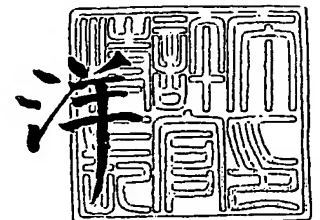


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 IP11703  
【提出日】 平成15年10月29日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C09K 5/06  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1  
    【氏名】 世良 正憲  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1  
    【氏名】 南 裕  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1  
    【氏名】 藤村 剛経  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000183657  
    【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100078732  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大谷 保  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100081765  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 東平 正道  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003171  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0000936  
    【包括委任状番号】 0000758

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

蓄熱材 50～100重量%と、結晶性ポリオレフィン (B) 50～0重量%と、エラストマー (C) 50～0重量%とからなり、前記蓄熱材が側鎖結晶性ポリマー (A) を含有する蓄熱材組成物。

## 【請求項 2】

側鎖結晶性ポリマー (A) が、炭素数 10 以上の  $\alpha$  オレフィンを 50 モル%以上含む高級  $\alpha$  オレフィン重合体 (a) である請求項 1 記載の蓄熱材組成物。

## 【請求項 3】

前記蓄熱材が、炭素数 10 以上の  $\alpha$  オレフィンを 50 モル%以上含む高級  $\alpha$  オレフィン重合体 (a) と、それよりも融点 ( $T_m$ ) が 10℃以上高い石油ワックス (b) とからなる請求項 1 記載の蓄熱材組成物。

## 【請求項 4】

高級  $\alpha$  オレフィン重合体 (a) が、下記 (1)～(3) を満足する請求項 1～3 のいずれかに記載の蓄熱材組成物。

(1) 立体規則性指標値  $M_2$  (モル%) が 50 モル%以上

(2) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 1,000～10,000,000 で、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が、1.2～4.0

(3) 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、該重合体を窒素雰囲気下 190℃で 5 分間保持した後、-30℃まで 5℃/分で降温させ、-30℃で 5 分間保持後、190℃まで 10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測されるピークが 1 つであって、そのピークの面積から計算される融解熱量 ( $\Delta H$ ) が 30 (J/g) 以上

## 【請求項 5】

高級  $\alpha$  オレフィン重合体 (a) が、下記 (4a)～(4c) のうち少なくとも 1 つを満足する請求項 1～4 のいずれかに記載の蓄熱材組成物。

(4a) 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、該重合体を窒素雰囲気下 190℃で 5 分間保持した後、-30℃まで 5℃/分で降温させ、-30℃で 5 分間保持後、190℃まで 10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測されるピークが 1 つであって、そのピークトップの融点 ( $T_m$ ) が 20～100℃である。

(4b) 固体 NMR 測定によるスピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) の測定で、融点 ( $T_m$ ) 以上において単一の  $T_1$  が観測される。

(4c) 広角 X 線散乱強度分布測定における、 $15 \text{ deg} < 2\theta < 30 \text{ deg}$  に観測される側鎖結晶化に由来する単一のピーク X1 が観測される。

## 【請求項 6】

高級  $\alpha$  オレフィン重合体 (a) が、下記 (5) を満足する請求項 1～5 のいずれかに記載の蓄熱材組成物。

(5) 示差走査型熱量計 (DSC) を用いて得られた融解吸熱カーブから観測される半値幅 ( $W_m$ ) が 10℃以下である。

## 【請求項 7】

高級  $\alpha$  オレフィン重合体 (a) が、

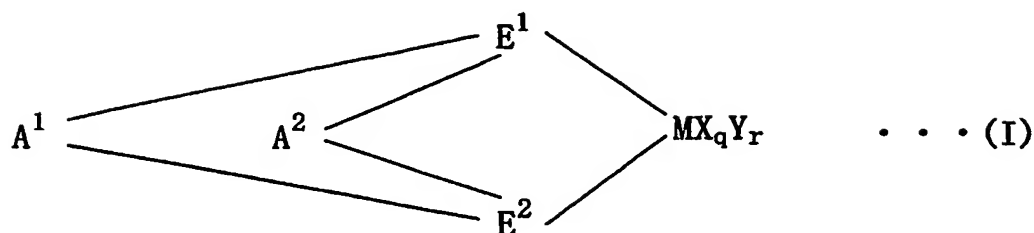
(D) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、

(E) (E-1) 該 (D) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び

(E-2) アルミノキサン

から選ばれる少なくとも一種類の成分を含有する重合用触媒の存在下、高級  $\alpha$ -オレフィンを重合させることにより得られる請求項 1～6 のいずれかに記載の蓄熱材組成物。

【化1】



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 $E^1$  及び  $E^2$  はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 $A^1$  及び  $A^2$  を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、Xは $\sigma$ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 $E^1$ 、 $E^2$  又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 $E^1$ 、 $E^2$  又はXと架橋していてもよく、 $A^1$  及び  $A^2$  は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$  又は  $-AlR^1-$  を示し、 $R^1$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。〕

## 【請求項8】

結晶性ポリオレフィン (B) が、ポリエチレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂の中から選ばれる少なくとも一種類である請求項1～7のいずれかに記載の蓄熱材組成物。

## 【請求項9】

エラストマー (C) が、オレフィン系エラストマー及びスチレン系熱可塑性エラストマーの中から選ばれる少なくとも一種類である請求項1～8のいずれかに記載の蓄熱材組成物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蓄熱材組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄熱材組成物に関するものであって、特に、しみ出しやべたつきが少なく、高温での安定性に優れ、床暖房用等の材料に適用すると、室温差等の温度変化に対処でき、高温又は低温に偏った暖房状態を回避できる蓄熱材組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、蓄熱材はその原理から物質の潜熱を利用するもの、物質の相変化潜熱を利用するもの、物質の化学反応熱を利用するもの等がある。これらのなかでも、実用的な面から潜熱を利用する蓄熱材が注目を集めている。とくに液相から固相への転位時に放出される熱量を利用して、蓄熱式空調機器、蓄熱式建材、各種保温器具や装置等に利用されつつある。また、固相から液相への転位時に熱が吸収される現象を利用して、保冷剤などに利用されている。これらは、用いる蓄熱剤の転位温度（融点）を目的とする温度、例えば、室温前後、体温前後などに設定することにより目的を達成することができるものである。蓄熱剤の中でも特に、パラフィン等の有機系蓄熱材は、固相－液相間の相転移に伴う潜熱を利用した潜熱蓄熱材であり、長期寿命に優れているので従来から注目されている。

このような固相－液相間の相転移を利用した潜熱蓄熱材は、相の転移により液体になった際、有機系蓄熱材が流動して漏れないような形態を保つような配慮が要求される。このため、密閉容器や袋に収納する方法、多孔質物質内に収納する、マイクロカプセル化する、ポリオレフィンに収納させてカプセル中に閉じ込める、結晶性ポリエチレン等の結晶性ポリオレフィンに練り込む方法（例えば、特許文献1、特許文献2など）などが知られている。

【0003】

しかしながら上記各方法によっても、十分な強度を有する容器等の使用が必要となったり、製造上の工程が複雑となり、コスト高で実用性が無かったり、パラフィン等のしみ出しが完全には防止出来ずに大きな問題となっている。しみ出しは、蓄熱材に低分子量のパラフィンを使用しているために生じるものであり、分子運動性から避けがたいものと考えられる。特に蓄熱材に用いられる低分子量のパラフィンは室温や体温近辺のものが多く使われており、特性上、低分子量の低融点成分（べたつき成分、ブリード成分）を多く含有してしまう。しかしながら、近年の蓄熱材の使用範囲拡大に伴い、有機系蓄熱材のしみ出しがより少ない蓄熱材が求められている。さらに、蓄熱材としてパラフィンのような低分子量体を用いた場合、混練や成形時に高温に曝された際に蒸発してしまう成分があり、工程上の課題となっていた。

また、側鎖結晶性ポリマーについては、温度感应性の接着剤としての検討がなされている（例えば、特許文献3など）。しかしながら、ここで用いられているポリマーには蓄熱材としての可能性が記されていない。さらに、使用されている側鎖結晶性ポリマーは主にアクリル系である。結晶性ポリオレフィン等のオレフィン系樹脂と配合した際には、アクリル系ポリマーは相容性が低いために、オレフィン系樹脂内への閉じ込め効果が小さく、蓄熱材として用いた際のしみ出しが懸念される。さらに、実施例に唯一見られるドデセンポリマーは、非メタロセン系触媒で重合されたものであるため、分子量分布が広く、融解ピーク幅が広いことが記載されている。さらに、融解熱量は $28 \text{ J/g}$ と低く、シャープな融解・結晶化と、大きな熱容量の要求される蓄熱剤には適さない。

また、特に床暖房などの用途では、室温差などの温度差に対応しにくいという課題が挙げられている。すなわち、日中の温暖な時間帯や夜明け前の低温時間帯では暖房温度に変化をもたせることが望まれるが、従来の蓄熱材では放熱温度が日中の平均温度等として一定であるため温度差に対処することが困難であり、室温が高くなりすぎるか必要温度まで上昇しないかの何れかであった。

【特許文献1】 特許第2852532号公報

【特許文献2】特開平8-27460号公報

【特許文献3】特許第3333140号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、滲み出しやべたつきが少なく、高温での安定性に優れ、床暖房用等の材料に適用すると、室温差等の温度変化に対処でき、高温又は低温に偏った暖房状態を回避できる蓄熱材組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、側鎖結晶性型の高分子を蓄熱材に用いることにより、前記の目的を達成することを見出し本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、蓄熱材50～100重量%と、結晶性ポリオレフィン(B)50～0重量%と、エラストマー(C)50～0重量%とからなり、前記蓄熱材が側鎖結晶性ポリマー(A)を含有する蓄熱材組成物を提供するものである。

【発明の効果】

【0006】

本発明の蓄熱材組成物は、滲み出しやべたつきが少なく、高温での安定性に優れ、床暖房用等の材料に適用すると、室温差等の温度変化に対処でき、高温又は低温に偏った暖房状態を回避できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の蓄熱材組成物は、蓄熱材50～100重量%と、結晶性ポリオレフィン(B)50～0重量%と、エラストマー(C)50～0重量%とからなり、前記蓄熱材が側鎖結晶性ポリマー(A)を含有する。

好ましくは、側鎖結晶性ポリマー(A)を含む蓄熱材70～100重量%、結晶性ポリオレフィン(B)30～0重量%、エラストマー(C)30～0重量%である。

側鎖結晶性ポリマー(A)を含む蓄熱材が50重量%未満となると、単位体積当たりの蓄熱量が低下し、本発明の蓄熱材組成物としての性能が低下する。

本発明において、側鎖結晶性ポリマー(A)とは、くし型ポリマーとも呼ばれるものであり、有機構造体からなる骨格(主鎖)に対し、脂肪族及び/又は芳香族からなる側鎖をもったポリマーであって、側鎖は結晶構造に入りうる構造である。側鎖部分の長さは、側鎖間の距離の5倍以上であり、例として $\alpha$ オレフィン系ポリマー、アルキルアクリレート系ポリマー、アルキルメタクリレート系ポリマー、アルキルエチレンオキシド系ポリマー、ポリシロキサン系、アクリルアミド系ポリマーなどの側鎖結晶性ポリマーが挙げられる。この中でも、特に原料が安価で入手しやすい $\alpha$ オレフィンを原料とした、炭素数10以上 $\alpha$ オレフィンを50モル%以上含む高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)(以下単に、高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)ということがある)が好ましい。

【0008】

本発明における蓄熱材には、高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)と、それよりもよりも融点( $T_m$ )が10℃以上高い石油ワックス(b)(以下単に、石油ワックス(b)ということがある)からなる組成物を用いても良い。高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)はオレフィンを主として構成されているため、石油ワックスとの相容性に優れている。従って、熔融状態からの降温下で、石油ワックスの結晶化に取り残された低結晶性成分(ブリード成分)を、特定構造の側鎖結晶性高分子が結晶化する際に、結晶に取り込む事ができるため、ブレンドした際の相分離が起き難く、特性の長期安定性に優れると共に、高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)の結晶が石油ワックスのブリードを抑えるといった効果も得ることができる。石油ワックスとしては高融点のものを使用できるため、ブリード成分の含有量がもとも

と少ないという利点も得られる。

また、高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)と石油ワックス(b)の組成は、高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)100重量部に対し、石油ワックス(b)が1000重量部以下であることが好ましい。1000重量部以下であることにより、高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)が石油ワックス(b)のブリードを抑えることができる。さらに好ましくは、高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)100重量部に対し、石油ワックス(b)が500重量部以下、特に好ましくは、高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)100重量部に対し、石油ワックス(b)が200重量部以下である。

#### 【0009】

以下、炭素数10以上 $\alpha$ オレフィンを50モル%以上含む高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)について説明する。

本発明で用いる高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)は、炭素数10以上の高級 $\alpha$ -オレフィンを50モル%以上含む重合体である。炭素数10以下だと結晶性を持たないため、蓄熱材としての効果が得られない。より好ましい炭素数は10~40であり、さらに好ましい炭素数は14~24である。

また、高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)において、炭素数10以上の高級 $\alpha$ オレフィンの含量は、50~100モル%が好ましく、さらに好ましくは65~100モル%、特に好ましくは80~100モル%、極めて好ましくは90~100モル%、最も好ましくは100モル%である。炭素数10以上の高級 $\alpha$ オレフィンの含量が50モル%以上であると、側鎖結晶性が低下することなく、蓄熱材としての効率が良好である。

#### 【0010】

本発明で用いる高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)は、アイソタクチック構造であると好ましく、立体規則性指標値M2(モル%)が好ましくは50モル%、さらに好ましくは50~90モル%、特に好ましくは55~85モル%、最も好ましくは55~75モル%である。このように立体規則性を中程度以上、さらには中程度に制御することにより、本発明の目的を達成することができるようになる。M2が90モル%以下では、結晶性が高すぎず他樹脂やワックスとの相容性が高く、M2が50モル%以上では、結晶性が高く、蓄熱材としての効率が良好である。

また、ペンタッドアイソタクティシティーと同様の指標である立体規則性指標値M4(モル%)についても、25~60モル%が好ましく、さらに好ましくは25~45モル%である。

さらに、立体規則性の乱れの指数である立体規則性指標値MR(モル%)については、2.5%以上が好ましく、さらに好ましくは5%以上、特に好ましくは10%以上である。

#### 【0011】

この立体規則性指標値M2、M4、MRは、T. Asakura, M. Demura, Y. Nishiyamaにより報告された「Macromolecules, 24, 2334 (1991)」で提案された方法に準拠して求めた。すなわち、 $^{13}\text{C}$ NMRスペクトルで側鎖 $\alpha$ 位の $\text{CH}_2$ 炭素が立体規則性の違いを反映して分裂して観測されることを利用して求めることができる。このM2、M4の値が小さいほどアイソタクティシティーが小さいことを示し、MRの値が大きいほど、立体規則性に乱れがあることを示す。

なお、 $^{13}\text{C}$ NMRスペクトルの測定は以下の装置、条件にて行う。

装置：日本電子株式会社製 EX-400

測定温度：130℃

パルス幅：45°

積算回数：1000回

溶媒：1,2,4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90:10(容量比)混合溶媒

#### 【0012】

また、立体規則性指標値は以下のようにして算出する。

混合溶媒に基づく大きな吸収ピークが、127~135ppmに6本見られる。このピ

ークのうち、低磁場側から4本目のピーク値を131.1ppmとし、化学シフトの基準とする。このとき側鎖 $\alpha$ 位のCH<sub>2</sub>炭素に基づく吸収ピークが34~37ppm付近に観測される。このとき以下の式を用いてM2、M4、MR(モル%)を求める。

$$M2 = (36.2 \sim 35.3 \text{ ppmの積分強度} / 36.2 \sim 34.5 \text{ ppmの積分強度}) \times 100$$

$$M4 = (36.2 \sim 35.6 \text{ ppmの積分強度} / 36.2 \sim 34.5 \text{ ppmの積分強度}) \times 100$$

$$MR = (36.3 \sim 34.5 \text{ ppmの積分強度} / 36.2 \sim 34.5 \text{ ppmの積分強度}) \times 100$$

#### 【0013】

本発明で用いる高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、1,000~10,000,000が好ましく、1,000以上であれば、強度が低下することが無く、10,000,000以下であれば、成形、混練が容易である。Mwは、さらに好ましくは10,000~5,000,000、より好ましくは、150,000~5,000,000、特に好ましくは300,000~2,000,000、最も好ましくは300,000~1,000,000である。

また、GPC法により測定した分子量分布(Mw/Mn)が1.2~4.0以下であると好ましく、4.0以下であれば組成分布が狭く、表面特性の悪化することが無く、特にべたつきや、滲み出し、熱安定性が低下することが無い。また、さらに好ましくは1.2~3.5以下、より好ましくは1.2~3.0以下、特に好ましくは1.2~2.3以下である。

#### 【0014】

本発明で用いる高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)は、示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-30℃で5分間保持した後、190℃まで、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測されるピークのピークトップとして定義される融点(TmD)を有し、さらに、190℃で5分保持した後、-30℃まで、5℃/分で降温させ、-30℃で5分保持した後、190℃まで10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測されるピークトップとして定義される融点(Tm)が好ましくは0~100℃、さらに好ましくは20~100℃、特に好ましくは25~80℃の結晶性樹脂である。

また、Tm観測時に現れるピークが1つで有ることが好ましい。ピークが1つであるということは、他のピークやショルダーと見られる吸収が無いことである。

また、本発明の蓄熱材組成物は、所定の温度で吸放熱することが必要なため、所定の温度でシャープに融解・結晶化が起こることが望まれ、融点(Tm)は1つであり、さらに融解ピーク半値幅(Wm)が狭いことが望ましい。

#### 【0015】

この際に観測される融解熱量 $\Delta H$ (J/g)が、好ましくは30J/g以上、さらに好ましくは50J/g、特に好ましくは60J/g以上、最も好ましくは75J/g以上である。 $\Delta H$ が30J/g以上であれば、蓄熱材として効率が高い。

また、融解ピーク半値幅Wm(℃)は、Tm測定時の融解ピーク全体のベースラインからピークトップまでの高さの midpoint におけるピーク幅として求める。具体的な半値幅として、10℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは8℃以下、特に好ましくは6℃以下、最も好ましくは4℃以下である。

#### 【0016】

本発明で用いる高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)は、固体NMR測定によるスピン-格子緩和時間(T1)の測定で、融点以上において単一のT1が観測されると好ましい。

固体NMR測定法は、例えば、下記に示す固体NMR測定装置を用い、反転回復法(180°- $\tau$ -90°パルス法)により、各温度でのスピン-格子緩和時間[T1(ms)]の測定を行い確認できる。

装置: JEOL社製 JNM-MU25 (パルスNMR) スペクトロメータ

測定核: 水素核(1H)

測定周波数: 25MHz



90° パルス幅: 2.0 マイクロ秒

一般的に、結晶性高分子で系中に結晶層と非晶層が混在していても、融点以下では、相間のスピン拡散が速ければ、緩和が平均化されて単一のT1が観測される。しかしながら、融解等で相間のスピン拡散速度が低下すると複数のT1が観測されることがある。これは、系が不均一で、結晶の大きさが大きいときや、大きさに分布があるときなどに観測されることがある。

すなわち、融点以上で、単一のT1が観測されることは、系が均一で、結晶の大きさが小さく、大きさの分布が狭いことを意味している。系が均一で結晶が小さければ、本発明の蓄熱材組成物として要求されるシャープな熔融結晶化を得ることができるといった利点につながる。

#### 【0017】

本発明で用いる高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)は、広角X線散乱強度分布測定における、 $15\text{ deg} < 2\theta < 30\text{ deg}$ に観測される側鎖結晶化に由来する単一のピークX1が観測されると好ましい。

このようにX線強度分布において、側鎖結晶化に由来するピークが観測され、側鎖結晶に由来するピークが単一であれば、結晶成分が狭く、強度が高いため、吸熱発熱が広い温度範囲において発生することがなく、蓄熱材組成物として所定温度での吸・放熱性が低下することがない。

なお、広角X線散乱強度分布は、例えば、以下の様にして測定できる。

理学電機社製対陰極型ロータフレックスRU-200を用い、30kV, 100mA出力のCuK $\alpha$ 線(波長=1.54Å)の単色光を $\phi$ 2mmのピンホールでコリメーションし、位置敏感型比例計数管を用い、露光時間1分で広角X線散乱(WAXS)強度分布を測定する。

#### 【0018】

以上、説明した高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)の性状において、高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)が下記(1)～(3)を満足すると好ましい。

(1) 立体規則性指標値M2(モル%)が50モル%以上

(2) ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が1,000～10,000,000で、分子量分布(Mw/Mn)が、1.2～4.0

(3) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、該重合体を窒素雰囲気下190℃で5分間保持した後、-30℃まで5℃/分で降温させ、-30℃で5分間保持後、190℃まで10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測されるピークが1つであって、そのピークの面積から計算される融解熱量( $\Delta H$ )が30(J/g)以上

#### 【0019】

また、高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)が、下記(4a)～(4c)のうち少なくとも1つを満足すると好ましい。

(4a) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、該重合体を窒素雰囲気下190℃で5分間保持した後、-30℃まで5℃/分で降温させ、-30℃で5分間保持後、190℃まで10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測されるピークが1つであって、そのピークトップの融点(Tm)が20～100℃である。

(4b) 固体NMR測定によるスピン-格子緩和時間(T1)の測定で、融点以上において単一のT1が観測される。

(4c) 広角X線散乱強度分布測定における、 $15\text{ deg} < 2\theta < 30\text{ deg}$ に観測される側鎖結晶化に由来する単一のピークX1が観測される。

さらに、高級 $\alpha$ オレフィン重合体(a)が、下記(5)を満足すると好ましい。

(5) 示差走査型熱量計(DSC)を用いて得られた融解吸熱カーブから観測される半値幅(Wm)が10℃以下である。

#### 【0020】

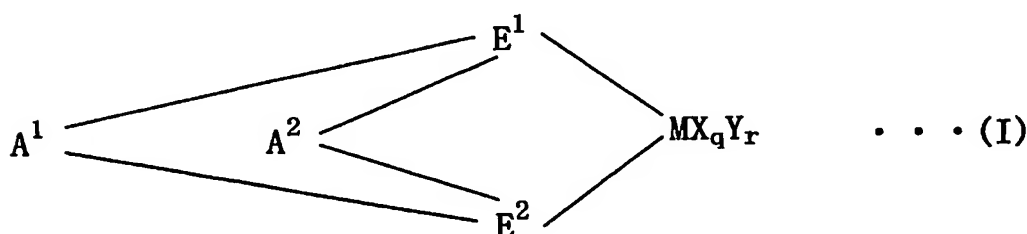
本発明で用いる $\alpha$ オレフィン重合体(a)は、以下に示すメタロセン系触媒を用いて製

造することができ、その中でも特に、アイソタクチックポリマーを合成できる、 $C_2$  対称および、 $C_1$  対称の遷移金属化合物を用いることが好ましい。

すなわち、(D) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (E) (E-1) 該 (D) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (E-2) アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種の成分を含有する重合触媒の存在下、炭素数 10 以上の高級  $\alpha$  オレフィンを重合させる方法である。

【0021】

【化1】



【0022】

〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 $E^1$  及び  $E^2$  はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 $A^1$  及び  $A^2$  を介して架橋構造を形成しており、またそれらは互いに同一でも異なってもよく、Xは $\sigma$ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 $E^1$ 、 $E^2$  又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 $E^1$ 、 $E^2$  又はXと架橋していてもよく、 $A^1$  及び  $A^2$  は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$  又は  $-AlR^1-$  を示し、 $R^1$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。〕

【0023】

上記一般式 (I) において、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属などが挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性などの点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。 $E^1$  及び  $E^2$  はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基 ( $-N<$ )、ホスフィン基 ( $-P<$ )、炭化水素基 [ $>CR-$ 、 $>C<$ ] 及び珪素含有基 [ $>SiR-$ 、 $>Si<$ ] (但し、Rは水素又は炭素数1～20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である) の中から選ばれた配位子を示し、 $A^1$  及び  $A^2$  を介して架橋構造を形成している。また、 $E^1$  及び  $E^2$  は互いに同一でも異なってもよい。この  $E^1$  及び  $E^2$  としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

【0024】

また、Xは $\sigma$ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 $E^1$ 、 $E^2$  又はYと架橋していてもよい。該Xの具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、

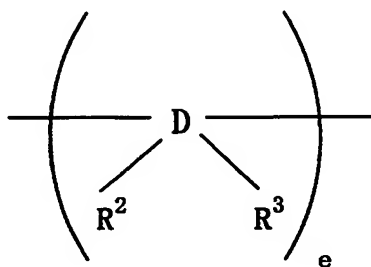
炭素数 1～20 のホスフィド基, 炭素数 1～20 のスルフィド基, 炭素数 1～20 のアシル基などが挙げられる。一方、Y はルイス塩基を示し、Y が複数ある場合、複数の Y は同じでも異なっているいてもよく、他の Y や  $E^1$ ,  $E^2$  又は X と架橋していてもよい。該 Y のルイス塩基の具体例としては、アミン類, エーテル類, ホスフィン類, チオエーテル類などを挙げることができる。

## 【0025】

次に、 $A^1$  及び  $A^2$  は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$  又は  $-AlR^1-$  を示し、 $R^1$  は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているいてもよい。このような架橋基としては、例えば一般式

## 【0026】

## 【化 2】



## 【0027】

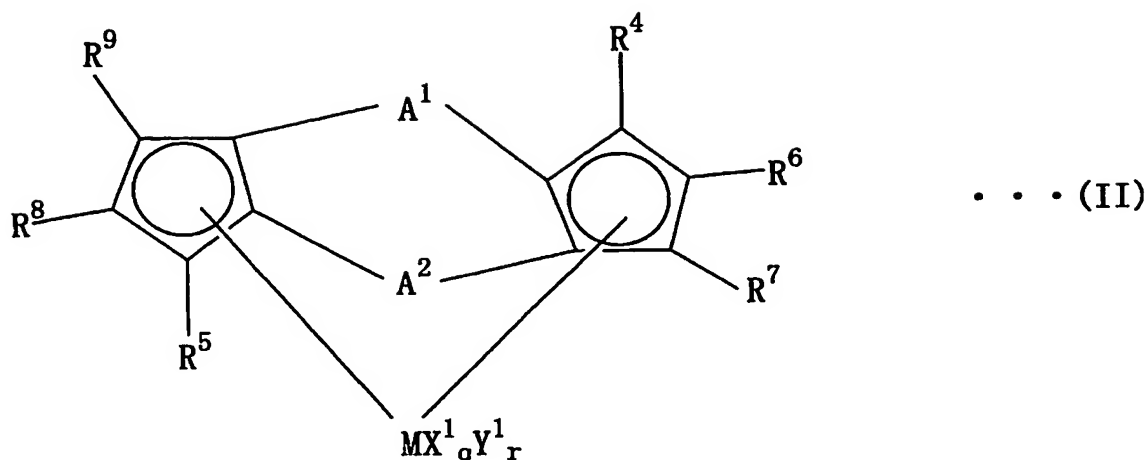
(D は炭素、ケイ素又はスズ、 $R^2$  及び  $R^3$  はそれぞれ水素原子又は炭素数 1～20 の炭化水素基で、それらはたがいに同一でも異なっているいてもよく、またたがいに結合して環構造を形成していてもよい。e は 1～4 の整数を示す。)

で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基, エチレン基, エチリデン基, プロピリデン基, イソプロピリデン基, シクロヘキシリデン基, 1, 2-シクロヘキシレン基, ビニリデン基 ( $CH_2=C=$ ), ジメチルシリレン基, ジフェニルシリレン基, メチルフェニルシリレン基, ジメチルゲルミレン基, ジメチルスタニレン基, テトラメチルジシリレン基, ジフェニルジシリレン基などを挙げることができる。これらの中で、エチレン基, イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。q は 1～5 の整数で  $[(M \text{ の原子価}) - 2]$  を示し、r は 0～3 の整数を示す。

このような一般式 (I) で表される遷移金属化合物の中では、一般式 (II)

## 【0028】

## 【化3】



## 【0029】

で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式 (II) において、M,  $A^1$ ,  $A^2$ , q 及び r は一般式 (I) と同じである。 $X^1$  は  $\sigma$  結合性の配位子を示し、 $X^1$  が複数ある場合、複数の  $X^1$  は同じでも異なっているもよく、他の  $X^1$  又は  $Y^1$  と架橋していてもよい。この  $X^1$  の具体例としては、一般式 (I) の X の説明で例示したものと同一ものを挙げるができる。 $Y^1$  はルイス塩基を示し、 $Y^1$  が複数ある場合、複数の  $Y^1$  は同じでも異なっているもよく、他の  $Y^1$  又は  $X^1$  と架橋していてもよい。この  $Y^1$  の具体例としては、一般式 (I) の Y の説明で例示したものと同一ものを挙げるができる。 $R^4 \sim R^9$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~20 の炭化水素基、炭素数 1~20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、 $R^4 \sim R^9$  はたがいにより異なるもよく、隣接する基同士がたがいにより結合して環を形成していてもよい。なかでも、 $R^6$  と  $R^7$  は環を形成していること及び  $R^8$  と  $R^9$  は環を形成していることが好ましい。 $R^4$  及び  $R^5$  としては、酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基が重合活性が高くなり好ましい。

## 【0030】

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子間の架橋基にケイ素を含むものが好ましい。

一般式 (I) で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-イソプロピリデン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2,

[illegible]

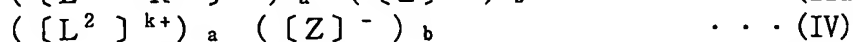
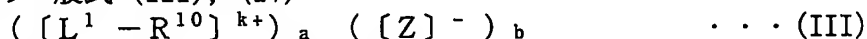
出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 2 4 0 0

3'-メチル-5'-フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'  
'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタ  
ジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリ  
ド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン) (3'-メチル-5'-i-プロ  
ピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニ  
ル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン)  
(3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチ  
ルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2,  
1'-エチレン) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチ  
ル-5'-フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメ  
チルシリレン) (2, 1'-メチレン) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル  
) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1,  
2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) (3'-メチル-5'-i-プロピルシク  
ロ  
ペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニ  
ウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) (3'-メチル  
-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペン  
タジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メ  
チレン) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フ  
ェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2,  
1'-メチレン) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチ  
ル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-  
エチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペン  
タジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウム  
ジクロリド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-メチレン) (3'-メチル-5'-i-プロ  
ピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニ  
ル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリデン)  
(3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロ  
ピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジメチルシリレン  
) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1'  
-ジフェニルシリレン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジ  
クロリド、(1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-ジメチルシリレン) ビスインデ  
ニルジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジイソプロピルシリレン) (2, 2'-ジメ  
チルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジメチルシリレン  
) (2, 2'-ジイソプロピルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1  
, 1'-ジメチルシリレンインデニル) (2, 2'-ジメチルシリレン-3-トリメチル  
シリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジフェニルシリレンインデニ  
ル) (2, 2'-ジフェニルシリレン-3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウム  
ジクロリド、(1, 1'-ジフェニルシリレンインデニル) (2, 2'-ジメチルシリレ  
ン-3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジメチル  
シリレン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルイン  
デニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジフェニルシリレン) (2, 2'-ジフ  
ェニルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジク  
ロリド、(1, 1'-ジフェニルシリレン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (インデニ  
ル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジメチ  
ルシリレン) (2, 2'-ジフェニルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリル  
インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジイソプロピルシリレン) (2, 2'  
'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウ  
ムジクロリド、(1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-ジイソプロピルシリレン)  
(インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'

、-ジイソプロピルシリレン) (2, 2'-ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジフェニルシリレン) (2, 2'-ジフェニルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-ジフェニルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジイソプロピルシリレン) (2, 2'-ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-ジイソプロピルシリレン) (2, 2'-ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。もちろんこれらに限定されるものではない。また、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。また、上記化合物において、(1, 1'-) (2, 2'-) が (1, 2'-) (2, 1'-) であってもよく、(1, 2'-) (2, 1'-) が (1, 1'-) (2, 2'-) であってもよい。

#### 【0031】

次に、(E) 成分のうちの (E-1) 成分としては、上記 (D) 成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式 (III), (IV)



(ただし、 $L^2$  は  $M^2$ 、 $R^{11}R^{12}M^3$ 、 $R^{13}$ 、C又は $R^{14}M^3$ である。)

〔(III), (IV)式中、 $L^1$  はルイス塩基、 $[Z]^-$  は、非配位性アニオン  $[Z^1]^-$  及び  $[Z^2]^-$ 、ここで  $[Z^1]^-$  は複数の基が元素に結合したアニオンすなわち  $[M^1 G^1 G^2 \dots G^f]^-$  (ここで、 $M^1$  は周期律表第5~15族元素、好ましくは周期律表第13~15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~40のジアルキルアミノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数7~40のアルキルアリール基、炭素数7~40のアリールアルキル基、炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1~20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2~20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$  のうち2つ以上が環を形成していてもよい。fは〔(中心金属 $M^1$ の原子価)+1〕の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$  は、酸解離定数の逆数の対数 (pKa) が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 $R^{10}$  は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 $R^{13}$  は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 $R^{14}$  はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。kは  $[L^1 - R^{10}]$ 、 $[L^2]$  のイオン価数で1~3の整数、aは1以上の整数、 $b = (k \times a)$  である。 $M^2$  は、周期律表第1~3、11~13、17族元素を含むものであり、 $M^3$  は、周期律表第7~12族元素を示す。〕

で表されるものを好適に使用することができる。

#### 【0032】

ここで、 $L^1$  の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミ



ン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N、N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブプロモ-N、N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N、N-ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

#### 【0033】

R<sup>10</sup>の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができる。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。R<sup>13</sup>の具体例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基などを挙げることができる。R<sup>14</sup>の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリルなどを挙げることができる。また、M<sup>2</sup>の具体例としては、Li、Na、K、Ag、Cu、Br、I、I<sub>3</sub>などを挙げることができる。M<sup>3</sup>の具体例としては、Mn、Fe、Co、Ni、Znなどを挙げることができる。

#### 【0034】

また、[Z<sup>1</sup>]<sup>-</sup>、すなわち[M<sup>1</sup>G<sup>1</sup>G<sup>2</sup>...G<sup>f</sup>]において、M<sup>1</sup>の具体例としてはB、Al、Si、P、As、Sbなど、好ましくはB及びAlが挙げられる。また、G<sup>1</sup>、G<sup>2</sup>~G<sup>f</sup>の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-オクチル基、n-エイコシル基、フェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-t-ブチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基としてp-フルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシニル基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素などが挙げられる。

#### 【0035】

また、非配位性のアニオンすなわちpK<sub>a</sub>が-10以下のプレnstेटド酸単独又はプレnstेटド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基[Z<sup>2</sup>]<sup>-</sup>の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>、ビス(トリフルオロメタンスルホンル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホンル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホンル)アミド、過塩素酸アニオン(ClO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>、トリフルオロ酢酸アニオン(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>、ヘキサフルオロアンチモンアニオン(SbF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>、フルオロスルホン酸アニオン(FSO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>、クロロスルホン酸アニオン(ClSO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン(FSO<sub>3</sub>/SbF<sub>5</sub>)<sup>-</sup>、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素(FSO<sub>3</sub>/AsF<sub>5</sub>)<sup>-</sup>、トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/SbF<sub>5</sub>)<sup>-</sup>などを挙げることができる。

#### 【0036】

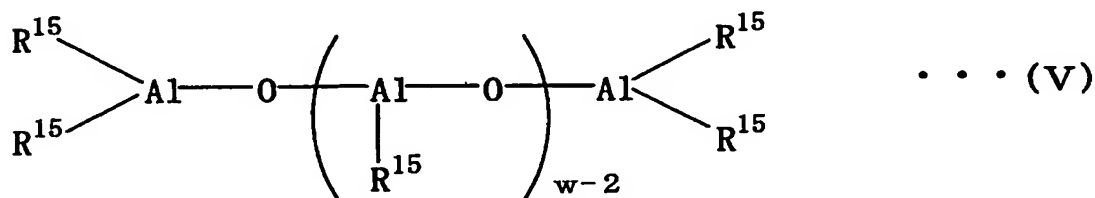
このような前記(D)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、すなわち(E-1)成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム

、テトラフェニル硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル（2-シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（トリ-*n*-ブチル）アンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（2-シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（2-シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（4-シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス〔ビス（3，5-ジトリフルオロメチル）フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（1，1'-ジメチルフェロセニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ燐酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる。

（E-1）は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。  
一方、（E-2）成分のアルミノキサンとしては、一般式（V）

【0037】

【化4】

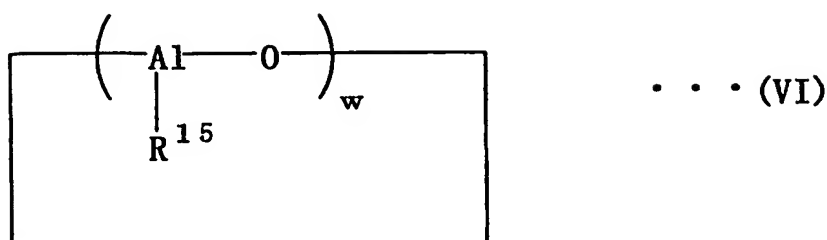


（式中、 $R^{15}$ は炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、*w*は平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。なお、各 $R^{15}$ は同じでも異なってもよい。）

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式（VI）

【0038】

【化5】



(式中、 $\text{R}^{15}$ 及び $w$ は前記一般式(V)におけるものと同じである。)で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

【0039】

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、(a)有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、(b)重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、(c)金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、(d)テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0040】

(D)触媒成分と(E)触媒成分との使用割合は、(E)触媒成分として(E-1)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位質量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また(E-2)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:1000000、より好ましくは1:10~1:100000の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位質量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、触媒成分(E)としては(E-1)、(E-2)を単独又は二種以上組み合わせ用いることもできる。

【0041】

また、本発明の $\alpha$ オレフィン重合体(a)を製造する際の重合用触媒は、上記(D)成分及び(E)成分に加えて(F)成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(F)成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式(VII)



[式中、 $\text{R}^{16}$ は炭素数1~10のアルキル基、Jは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 $v$ は1~3の整数である]で示される化合物が用いられる。

前記一般式(VII)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0042】

前記(D)触媒成分と(F)触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1:1~1

: 10000、より好ましくは1:5~1:2000、さらに好ましくは1:10ないし1:1000の範囲が望ましい。該(F)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

本発明で用いる $\alpha$ オレフィン重合体(a)の製造においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

#### 【0043】

また、本発明で用いる $\alpha$ オレフィン重合体(a)の製造においては、(D)成分及び(E)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば(D)成分及び(E)成分の少なくとも一方と担体と、必要により前記(F)成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレンなどのオレフィンを常圧~2MPa(gauge)加えて、-20~200℃で1分~2時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

#### 【0044】

一方、上記以外の担体として、 $MgCl_2$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ などで代表される一般式 $MgR^{17}_xX^1_y$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、 $R^{17}$ は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基又は炭素数6~20のアリール基、 $X^1$ はハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル基を示し、 $x$ は0~2、 $y$ は0~2で、かつ $x+y=2$ である。各 $R^{17}$ 及び各 $X^1$ はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。

また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリ1-ブテン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げることができる。

#### 【0045】

本発明で用いる $\alpha$ オレフィン重合体(a)の製造に用いられる触媒の担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(OC_2H_5)$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は、通常1~300 $\mu m$ 、好ましくは10~200 $\mu m$ 、より好ましくは20~100 $\mu m$ である。

粒径が1~300 $\mu m$ であれば、粒径が小さすぎず重合体中の微粉が増大することがなく、粒径が大きすぎず重合体中の粗大粒子が増大したり、嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因となることがない。

また、担体の比表面積は、通常1~1000 $m^2/g$ 、好ましくは50~500 $m^2/g$ 、細孔容積は通常0.1~5 $cm^3/g$ 、好ましくは0.3~3 $cm^3/g$ である。

比表面積又は細孔容積の何れかが上記範囲以内であれば、触媒活性が低下することがない。なお比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる(I. Am. Chem. Soc., 60, 309(1983)参照)。さらに、上記担体が無機酸化物担体である場合には、通常150~1000℃、好ましくは200~800℃で焼成して用いることが好ましい。

#### 【0046】

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(D)触媒成分及び(E)触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは(D)触媒成分及び(E)触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。

該担体に、(D)成分及び(E)成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば(i) (D)成分及び(E)成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、(ii) 担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で(D)成分及び(E)成分の少なくとも一方と混合する方法、(iii) 担体と(D)成分及び/又は(E)成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、(iv) (D)成分又は(E)成分を担体に担持さ

せたのち、(E) 成分又は (D) 成分と混合する方法、(v) (D) 成分と (E) 成分との接触反応物を担体と混合する方法、(vi) (D) 成分と (E) 成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。

なお、上記(iv)、(v) 及び(vi)の方法において、(F) 成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

#### 【0047】

このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

また、本発明で用いる  $\alpha$  オレフィン重合体 (a) の製造においては、(D) 成分及び (E) 成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば、(D) 成分及び (E) 成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記 (F) 成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレンなどのオレフィン を常圧～2 MPa (gauge) 加えて、 $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$  で1分～2時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

#### 【0048】

本発明で用いる  $\alpha$  オレフィン重合体 (a) の製造に用いられる触媒における (E-1) 成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは  $1:5 \sim 1:10000$ 、より好ましくは  $1:10 \sim 1:500$  とするのが望ましく、(E-2) 成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは  $1:0.5 \sim 1:1000$ 、より好ましくは  $1:1 \sim 1:50$  とするのが望ましい。(E) 成分として二種以上を混合して用いる場合は、各 (E) 成分と担体との使用割合が質量比で上記範囲内にあることが望ましい。また、(D) 成分と担体との使用割合は、質量比で、好ましくは  $1:5 \sim 1:10000$ 、より好ましくは  $1:10 \sim 1:500$  とするのが望ましい。

#### 【0049】

本発明で用いる  $\alpha$  オレフィン重合体 (a) において、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。

重合条件については、重合温度は通常  $-100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは  $0 \sim 130^{\circ}\text{C}$  である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記 (D) 成分 (モル比) が好ましくは  $1 \sim 10^8$ 、特に  $100 \sim 10^5$  となるのが好ましい。重合時間は通常5分～10時間、反応圧力は好ましくは常圧～20 MPa (gauge)、さらに好ましくは常圧～10 MPa (gauge) である。

#### 【0050】

本発明で用いる  $\alpha$  オレフィン重合体 (a) の製造方法において、水素を添加すると重合活性が向上するので好ましい。水素を用いる場合は、通常、常圧～5 MPa (gauge)、好ましくは常圧～3 MPa (gauge)、さらに好ましくは常圧～2 MPa (gauge) である。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、 $\alpha$ -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

#### 【0051】

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えばエチレン、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げることができるが

、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。

#### 【0052】

予備重合温度は、通常 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。予備重合においては、溶媒として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマーなどを用いることができる。これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$  ( $135^{\circ}\text{C}$ デカリン中で測定)が $0.1$ デシリットル/g以上、触媒中の遷移金属成分 $1$ ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が $1\sim 10000$ g、特に $10\sim 1000$ gとなるように条件を調整することが望ましい。

また、重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。窒素等の不活性ガスを存在させても良い。

#### 【0053】

次に、本発明で用いる石油ワックス (b) について説明する。

本発明で用いる石油ワックス (b) としては、高級 $\alpha$ オレフィン重合体 (a) よりも融点 ( $T_m$ ) が $10^{\circ}\text{C}$ 以上高いものであれば、特に限定されず種々の公知のものを用いることができ、脂肪族系、シクロ系、直鎖系、分岐系などのパラフィンワックスで適宜な非極性系のものやマイクロクリスタリンワックスを用いることができ、融点が $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度のポリエチレン等のポリオレフィンなども用いることができる。また、高級 $\alpha$ オレフィン重合体 (a) よりも融点 ( $T_m$ ) が $10^{\circ}\text{C}$ 以上高いものを用いるのは、高級 $\alpha$ オレフィン重合体 (a) との組成物をなす目的が、室温差等の温度差に対応可能な蓄熱材を提供することであり、すなわち、融解ピークが複数あることを必要とするからである。

好ましく用いられる石油ワックス (b) としては、パラフィンワックスが挙げられ、例えば $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ や $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ の如き炭素数が $18$ 以上の $n$ -アルカン、 $\text{C}_{22}\text{H}_{44}$ や $\text{C}_{24}\text{H}_{48}$ の如き炭素数が $22$ 以上の $1$ -アルケン、 $115^{\circ}\text{F}$ パラフィン、 $1$ 号ソフトパラフィン、 $125^{\circ}\text{F}$ パラフィン、 $150^{\circ}\text{F}$ パラフィンのようなパラフィンワックスなどがあげられる。さらに、滲み出し防止の観点から、精製パラフィンワックスなど分布の狭いワックスがより好ましい。

また、本発明において、石油ワックス (b) の融点の測定は、一般に石油系ワックスの融点を測定する手法で行う。例えば、パラフィンワックスの場合には、JIS K-2235が用いられる。

#### 【0054】

次に、本発明で用いる結晶性ポリオレフィン (B) について説明する。

本発明で用いる結晶性ポリオレフィン (B) としては、オレフィンの単独重合体又は $2$ 種以上のオレフィンの共重合体が挙げられる。具体例としては、ホモポリプロピレン、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン・ランダム共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン・ブロック共重合体等の結晶性ポリプロピレン (ポリプロピレン系樹脂)、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等の結晶性ポリエチレン (ポリエチレン系樹脂)、ポリブテン- $1$ 、ポリ- $4$ -メチルペンテン- $1$ 、などの結晶性のポリオレフィンが挙げられる。

前記 $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、 $1$ -ブテン、 $1$ -ペンテン、 $1$ -ヘキセン、 $4$ -メチル- $1$ -ペンテン、 $3$ -メチル- $1$ -ペンテン、 $1$ -オクテン、 $3$ -メチル- $1$ -ブテン、 $1$ -デセン、 $1$ -ドデセン、 $1$ -テトラデセン、 $1$ -ヘキサデセン、 $1$ -オクタデセン、 $1$ -エイコセンなどの炭素原子数が $2\sim 20$ の $\alpha$ -オレフィン；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、 $5$ -エチル- $2$ -ノルボルネン、テトラシクロドデセン、 $2$ -エチル- $1,4,5,8$ -ジメタノ- $1,2,3,4,4a,5,8,8a$ -オクタヒドロナフタレン等の炭素原子数が $3\sim 20$ の環状オレフィン等が挙げられ、さらに、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエン等も挙げられることもできる。

#### 【0055】

また、本発明で用いるポリオレフィン系樹脂 (B) は、上記のようなオレフィンから誘導される構成単位以外に、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタンなどの分岐構造を有するオレフィンから誘導される構成単位；1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、イソプレン、ブタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの炭素数4～20のジエン化合物から誘導される構成単位を5モル%以下の割合で含有していてもよい。

#### 【0056】

これらの中でも、本発明で用いるポリオレフィン系樹脂 (B) としては、炭素原子数が2～6のオレフィンを主な構成単位とする重合体であることが好ましく、さらにエチレン単位を主な構成要素とする重合体 (ポリエチレン系樹脂) または、プロピレン単位を主な構成単位とする重合体 (ポリプロピレン系樹脂) であることが好ましい。

ポリオレフィン系樹脂 (B) がポリエチレン系樹脂である場合には、エチレンから誘導される構成単位を80～100モル%、好ましくは90～100モル%、より好ましくは94～100モル%の割合で含有し、炭素数3～10のオレフィンより選ばれるオレフィンから誘導される構成単位が0～20モル%、好ましくは0～10モル%、より好ましくは0～6モル%の割合で含有する重合体であることが好ましい。

ポリオレフィン系樹脂 (B) が、ポリプロピレン系樹脂である場合には、プロピレンから誘導される構成単位を80～100モル%、好ましくは90～100モル%、より好ましくは92～100モル%の割合で含有し、エチレンから誘導される構成単位を0～10モル%、好ましくは0～8モル%、より好ましくは0～6モル%の割合で含有し、炭素数4～12のオレフィンより選ばれるオレフィンから誘導される構成単位が0～15モル%、好ましくは0～10モル%、より好ましくは0～5モル%の割合で含有する重合体であることが好ましい。なお、プロピレンから誘導される構成単位以外のオレフィンを含む場合、ランダムでもブロックでも良い。

また、ポリオレフィン系樹脂 (B) が、ポリプロピレン系樹脂である場合には、プロピレン連鎖部の立体規則性分率 ([mm]) が85モル%以上、好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上であることが好ましい。

#### 【0057】

本発明で用いるポリオレフィン系樹脂 (B) のメルトインデックスMIが0.1～200 (g/10分) であることが好ましい。より好ましくは1～40 (g/10分)、さらに好ましくは2～20 (g/10分) である。

また、ポリオレフィン系樹脂 (B) は、極限粘度  $[\eta]$  が0.5～1.0 dl/g、好ましくは1.5～3.5 dl/g の範囲にあることが好ましい。

#### 【0058】

次に、本発明で用いるエラストマー (C) について説明する。

本発明で用いるエラストマー (C) としては、オレフィン系エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマーなど、ゴム弾性的な性質を持つ物質を挙げることができる。

前記オレフィン系エラストマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-オクテンなどの $\alpha$ -オレフィンが共重合してなるエラストマー又はこれらと環状オレフィン、スチレン系モノマー、非共役ジエンとが共重合してなるエラストマー



やプラストマーと呼ばれているものなどが挙げられる。一般的には密度が  $0.91 \text{ g/cm}^3$  以下をプラストマーやエラストマーと呼ばれているが、ゴム弾性的な性質を持つものであれば密度には制限されず、化学的架橋されているものでも化学的架橋されていないものでも良い。

また、前記非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどを挙げることができる。

#### 【0059】

前記オレフィン系エラストマーとして、具体的には、エチレン・プロピレン共重合体エラストマー、エチレン・1-ブテン共重合体エラストマー、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体エラストマー、エチレン・1-ヘキセン共重合体エラストマー、エチレン・1-オクテン共重合体エラストマー、エチレン・スチレン共重合体エラストマー、エチレン・ノルボルネン共重合体エラストマー、プロピレン・1-ブテン共重合体エラストマー、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体エラストマー、エチレン・1-ブテン・非共役ジエン共重合体エラストマー、エチレン・プロピレン・1-ブテン・非共役ジエン共重合体エラストマー等のオレフィンを主成分とする無定型の弾性共重合体を挙げることができる。これらのなかでも、炭素原子数が2~8のオレフィンを主な構成単位とする重合体であることが好ましく、さらにエチレン単位を主な構成単位とする共重合体であることが好ましい。

前記オレフィン系エラストマーの230℃で測定されるメルトフローレート (MFR) は、 $0.01 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、好ましくは  $0.01 \sim 10 \text{ g/10分}$ 、さらに好ましくは  $0.01 \sim 5 \text{ g/10分}$  であることが望ましい。

また、前記オレフィン系のエラストマーとしては、立体規則性を制御したポリプロピレンやポリブテンなども挙げられる。これは、立体規則性を下げることにより結晶性を下げ、ゴムの弾性を発現させたものであり、特開2001-172325号公報、特開2002-322213号公報に示される重合体等が例示される。

#### 【0060】

また、スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、スチレン系化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体及びその水添体が挙げられる。

前記スチレン系化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレンなどのアルキルスチレン、p-メトキシスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられ、これらの中でもスチレンが好ましい。

前記共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、メチルペンタジエン、フェニルブタジエン、3,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン等が挙げられ、これらの中でもブタジエン、イソプレンが好ましい。

また、このスチレン系熱可塑性エラストマーの分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状又はこれらの組み合わせなどいずれであってもよい。

前記スチレン系熱可塑性エラストマーとして、具体的には、スチレン・ブタジエンジブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレントリブロック共重合体、スチレン・イソプレンジブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレントリブロック共重合体、スチレン・ブタジエンジブロック共重合体の水素添加物、スチレン・ブタジエン・スチレントリブロック共重合体の水素添加物、スチレン・イソプレンジブロック共重合体の水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレントリブロック共重合体の水素添加物等が挙げられる。

なお、本発明で用いるエラストマー (C) は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0061】

本発明の蓄熱材組成物の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、側鎖結晶性ポリマー (A) を含有する蓄熱材と結晶性ポリオレフィン (B) とエラストマー (C) とを熔融混練する方法や、側鎖結晶性ポリマー (A) を含有する蓄熱材と結晶性ポリオレフ



イン (B) とエラストマー (C) を共通の溶媒に溶解しブレンドする方法等が挙げられる。

前記各成分を熔融混練する方法としては、従来公知の方法を広く採用することができる。熔融混練装置としては、ミキシングロール、インテンシブミキサー、例えばバンバリーミキサー、ニーダー、一軸又は二軸押出機を用いることができる。

#### 【0062】

本発明の蓄熱材組成物には、必要に応じて、さらに従来公知の無機充填剤、有機充填剤等の充填剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

前記無機充填剤や有機充填剤の形状については特に制限はなく、粒状、板状、棒状、繊維状、ウイスキー状など、いずれの形状のものも使用することができる。

前記無機充填剤としては、例えばシリカ、ケイ藻土、バリウムフェライト、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、軽石、軽石バルーンなどの酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウムなどの水酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、ドーソナイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウムなどの硫酸塩又は亜硫酸塩、タルク、クレイ、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスバルーン、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、カオリナイトなどの粘土鉱物・ケイ酸塩およびその有機化合物（有機化クレイ）、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素中空球などの炭素類や、硫化モリブデン、ボロン繊維、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム、マグネシウムオキシサルフェイト、各種金属繊維などを挙げることができる。

#### 【0063】

前記有機充填剤としては、例えばモミ殻などの殻繊維、木粉、木綿、ジュート、紙細片、セロハン片、芳香族ポリアミド繊維、セルロース繊維、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、熱硬化性樹脂粉末などを挙げることができる。

前記無機充填剤や有機充填剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明の蓄熱材組成物を射出成形する場合には、これらの中で、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、ガラス繊維が好ましく、特にタルクが好ましい。このタルクの大きさとしては、得られる成形体の剛性、耐衝撃性、耐傷付き白化性、ウエルド外観、光沢ムラなどの物性の点から、平均粒径  $1 \sim 8 \mu\text{m}$  で、平均アスペクト比が 4 以上のものが好適である。特に加工粉碎法により得られたものが、物性、剛性などの点で特に好ましい。

前記無機充填剤や有機充填剤の配合量は、本発明の蓄熱材組成物 100 重量部に対して、 $1 \sim 100$  重量部の範囲である。この配合量であると成形体の剛性が充分であり、ウエルド外観や光沢ムラなどの外観不良が生じることもなく、耐衝撃性や耐傷付き白化性が高い。また、成形体の外観、剛性、耐衝撃性、耐傷付き白化性などの面から、好ましい無機充填剤や有機充填剤の配合量は、蓄熱材組成物 100 重量部に対して、 $3 \sim 60$  重量部の範囲であり、特に  $5 \sim 40$  重量部の範囲が好適である。

#### 【0064】

さらに、必要に応じて、本発明の蓄熱材組成物には、従来公知の結晶核剤、耐侯安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、離型剤、難燃剤、合成油、ワックス、電気的性質改良剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、粘度調製剤、着色防止剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、軟化剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、塩素捕捉剤、酸化防止剤等の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

前記着色剤の配合量は、本発明の蓄熱材組成物の成分と無機充填剤や有機充填剤との合計 100 重量部に対して、成形体は高温時の剛性の低下を防止し、かつコスト高となるのを防ぐため、5 重量部以下、好ましくは 3 重量部以下である。

また、安定剤としては、例えば、フェノール系安定剤、有機フォスファイト系安定剤、チオエーテル系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤および高級脂肪酸の金属塩等が挙げられ、本発明の蓄熱材組成物 100 重量部に対して、通常は、 $0.001 \sim 10$  重量部の配合量である。

## 【0065】

本発明において、本発明の蓄熱材組成物に対し、前記無機充填剤や有機充填剤及び／又は所望成分である各種添加剤を配合する方法としては、例えば、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダ、ロールなどを使用して熔融混練造粒する方法などを用いることができる。さらに、蓄熱材組成物の成分を架橋させるための架橋材を含有させてもよい。

## 【0066】

本発明の蓄熱材組成物の形状としては、特に限定されず、例えば、シート状、塊状、粒状など種々の形状が挙げられる。これらの形状の中でも、特にシート状のものが好ましく、ポリエチレン系樹脂や、リプロピレン系樹脂、ポリエステル等のフィルムで被覆することが好ましい。前記被覆フィルムとしては、前記フィルムとアルミニウム等を貼り合わせたラミネートフィルム等が挙げられる。また、繊維状に成形する場合には、芯鞘形の繊維として芯部に本発明の蓄熱材組成物を、鞘部に他の熱可塑性樹脂を用いることが望ましい。

## 【実施例】

## 【0067】

次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明する。

先ず、製造例及び実施例における物性の評価方法について説明する。

## (a) DSC測定法

示差走査型熱量計（パーキンエルマー社製、DSC-7）を用い、試料を窒素雰囲気下 $-30^{\circ}\text{C}$ で5分間保持した後、 $190^{\circ}\text{C}$ まで、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測される、側鎖結晶性ポリマーに由来するピークのピークトップとして定義される温度を融点（ $T_{mD}$ ）、そのピークの面積から計算される融解熱量を $\Delta H_D$ （ $\text{J/g}$ ）とし、さらに、 $190^{\circ}\text{C}$ で5分保持した後、 $-30^{\circ}\text{C}$ まで、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で降温させ、 $-30^{\circ}\text{C}$ で5分保持した後、 $190^{\circ}\text{C}$ まで $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測される側鎖結晶性ポリマーに由来するピークトップとして定義される温度を融点（ $T_m$ ）、そのピークの面積から計算される融解熱量を $\Delta H$ （ $\text{J/g}$ ）とした。

また、融解ピーク半値幅 $W_m$ （ $^{\circ}\text{C}$ ）は、 $T_m$ 測定時の融解ピーク全体のベースラインからピークトップまでの高さの midpoint におけるピーク幅として求めた。

## (b) GPC測定法

下記の装置および条件で測定した。重量平均分子量（ $M_w$ ）、数平均分子量（ $M_n$ ）、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、標準ポリスチレン（PS）の検量線から求めた、ポリスチレン換算値を用いた。

カラム：TOSO GMHHR-H（S）HT

検出器：液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 150C

測定温度： $145^{\circ}\text{C}$

溶媒：1, 2, 4-トリクロルベンゼン

試料濃度：2.2 mg/ミリリットル

## 【0068】

## (c) NMR測定法

明細書本文中に記載した方法により測定した。

## (d) 広角X線散乱強度分布測定法

明細書本文中に記載した方法により測定した。

## (e) べたつき測定法

室温にて蓄熱材組成物表面を手で触り、べたつかないものを○、少しべたつくものを△、べたつきのひどいものを×とした。蓄熱材組成物のべたつきがないことは、成形等の加工性が向上することを示す。

## (f) 熱分解温度測定法

パーキンエルマー社製TGA（熱重量測定装置）を用い測定した。測定雰囲気は空気、昇温速度は $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とし、20%重量減少温度を熱分解温度とした。この温度が高いと

、熱的安定性が高いことを示す。

(g) 滲み出し性 1 測定法

低密度ポリエチレンフィルム製袋 (厚み  $17\mu\text{m}$ ) 中に蓄熱材を入れ、 $80^\circ\text{C}$  のオープン中にて 8 時間放置した後、フィルム袋表面のべたつきを確認した。蓄熱材が滲み出し、袋表面がべたついている場合を  $\times$ 、表面にべたつきがない場合を  $\bigcirc$  とした。

(h) 滲み出し性 2 測定法

蓄熱材組成物を  $80^\circ\text{C}$  のオープン中に 8 時間放置し、室温中に放冷した後の蓄熱剤組成物表面のべたつきを確認した。蓄熱材が滲み出し、表面がべたついている場合を  $\times$ 、表面が少しべたついている場合を  $\Delta$ 、表面にべたつきがない場合を  $\bigcirc$  とした。

【0069】

製造例 1 ( (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの製造)

(1) 2-クロロジメチルシリルインデンの製造

窒素気流下、1 リットルの三つ口フラスコに THF (テトラヒドロフラン) 50 ミリリットルとマグネシウム 2.5 g (41 ミリモル) を加え、ここに 1, 2-ジブromoエタン 0.1 ミリリットルを加えて 30 分間攪拌し、マグネシウムを活性化した。攪拌後、溶媒を抜き出し、新たに THF 50 ミリリットルを添加した。ここに 2-ブromoインデン 5.0 g (25.6 ミリモル) の THF (200 ミリリットル) 溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、室温において 2 時間攪拌した後、 $-78^\circ\text{C}$  に冷却し、ジクロロジメチルシラン 3.1 ミリリットル (25.6 ミリモル) の THF (100 ミリリットル) 溶液を 1 時間かけて滴下し、15 時間攪拌した後、溶媒を留去した。残渣をヘキサン 200 ミリリットルで抽出した後、溶媒を留去することにより、2-クロロジメチルシリルインデン 6.6 g (24.2 ミリモル) を得た (収率 94%)。

(2) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) の製造

窒素気流下、1 リットルの三つ口フラスコに THF 400 ミリリットルと 2-クロロジメチルシリルインデン 8 g を加え、 $-78^\circ\text{C}$  に冷却した。この溶液へ、 $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  の THF 溶液 (1.0 モル/リットル) を 38.5 ミリリットル (38.5 ミリモル) 滴下した。室温において 15 時間攪拌した後、溶媒を留去し、ヘキサン 300 ミリリットルで抽出した。溶媒を留去することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) を 2.0 g (6.4 ミリモル) 得た (収率 33.4%)。

【0070】

(3) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの製造

窒素気流下、200 ミリリットルのシュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (インデン) 2.5 g (7.2 ミリモル) とエーテル 100 ミリリットルを加えた。

$-78^\circ\text{C}$  に冷却し  $n$ -ブチルリチウム ( $n\text{-BuLi}$ ) のヘキサン溶液 (1.6 M) を 9.0 ミリリットル (14.8 ミリモル) 加えた後、室温で 12 時間攪拌した。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン 20 ミリリットルで洗浄し減圧乾燥することによりリチウム塩を白色固体として定量的に得た。

シュレンク瓶中、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (インデン) のリチウム塩 (6.97 ミリモル) を THF 50 ミリリットルに溶解し、室温でヨードメチルトリメチルシラン 2.1 ミリリットル (14.2 ミリモル) をゆっくりと滴下し 12 時間攪拌した。溶媒を留去し、エーテル 50 ミリリットル加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。分液後、有機相を乾燥し、溶媒を除去することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) 3.04 g (5.9 ミリモル) を得た。 (収率 84%)

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に、上記で得られた (1, 2'-ジメチルシリ

レン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) 3.04 g (5.9ミリモル) とエーテル 50 ミリリットルを加えた。-78℃に冷却し、n-ブチルリチウム (n-BuLi) のヘキサン溶液 (1.6M) を 7.4 ミリリットル (11.8ミリモル) を加えた後、室温で 12 時間攪拌した。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン 40 ミリリットルで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 3.06 g を得た。

このものの  $^1\text{H-NMR}$  を求めたところ、次の結果が得られた。

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  0.04 (s, -SiMe<sub>3</sub>, 18H), 0.48 (s, -Me<sub>2</sub>Si-, 12H), 1.10 (t, -CH<sub>3</sub>, 6H), 2.59 (s, -CH<sub>2</sub>-, 4H), 3.38 (q, -CH<sub>2</sub>-, 4H), 6.2-7.7 (m, Ar-H, 8H)

窒素気流下で上記で得られたリチウム塩 3.06 g をトルエン 50 ミリリットルに懸濁させた。

-78℃に冷却し、ここへ予め -78℃に冷却した四塩化ジルコニウム 1.2 g (5.1ミリモル) のトルエン (20 ミリリットル) 懸濁液を滴下した。滴下後、室温で 6 時間攪拌した。

反応溶液の溶媒を留去後、得られた残渣をジクロロメタンにより再結晶化することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの黄色微結晶 0.9 g (1.33ミリモル) を得た (収率 26%)。

このものの  $^1\text{H-NMR}$  を求めたところ、次の結果が得られた。

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.0 (s, -SiMe<sub>3</sub>, 18H), 1.02, 1.12 (s, -Me<sub>2</sub>Si-, 12H), 2.51 (dd, -CH<sub>2</sub>-, 4H), 7.1-7.6 (m, Ar-H, 8H)

#### 【0071】

実施例 1 (製造例 1 の触媒利用、炭素数 18 の  $\alpha$  オレフィンを用いた高級  $\alpha$  オレフィン重合体の製造)

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、ヘプタン 200 ミリリットル、1-オクタデセン (C<sub>18</sub>) 200 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 1.0 ミリモル、メチルアルミノキサン 1.0 ミリモルを加え、さらに水素 0.03 MPa 導入した。

攪拌しながら温度を 60℃にした後、製造例 1 で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 1.0 マイクロモル加え、60 分間重合した。

重合反応終了後、アセトンで再沈操作を繰り返すことにより、反応物を析出させ、減圧下、加熱乾燥することにより、高級  $\alpha$  オレフィン重合体を 50.7 g 得た。得られた高級  $\alpha$  オレフィン重合体の融点 (T<sub>m</sub>) は、41.2℃であった。

得られた重合体の物性測定結果を第 1~3 表に示す。

#### 【0072】

実施例 2 (製造例 1 の触媒利用、炭素数 16 の  $\alpha$  オレフィンを用いた高級  $\alpha$  オレフィン重合体の製造)

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、ヘプタン 200 ミリリットル、1-ヘキサデセン (C<sub>16</sub>) 200 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 1.0 ミリモル、メチルアルミノキサン 2.0 ミリモル、製造例 1 で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 2 マイクロモルを加え、さらに水素 0.05 MPa 導入し、重合温度 60℃にて 120 分間重合した。

重合反応終了後、反応物をアセトンにて沈殿させた後、加熱、減圧下、乾燥することにより、高級  $\alpha$  オレフィン重合体を 81 g 得た。得られた高級  $\alpha$  オレフィン重合体の融点 (T<sub>m</sub>) は、28.0℃であった。

得られた重合体の物性測定結果を第 1~3 表に示す。

## 【0073】

## 製造例 2 (固定触媒成分の製造)

内容積 0.5 リットルの攪拌機付きの三つ口フラスコを窒素ガスで置換した後、脱水処理したヘプタンを 80 ミリリットル、ジエトキシマグネシウム 4.0 g (35 ミリモル) を加えた。

80℃まで昇温した後、フタル酸-*n*-ジブチル 13.2 ミリモルを添加した。この溶液を 80℃で保持し、引き続き四塩化チタンを 116 ミリリットル (1.06 モル) 加え、内温 110℃で、2 時間攪拌して担持操作を行った。

その後、脱水ヘプタンを用いて十分に洗浄した。さらに、四塩化チタンを 116 ミリリットル (1.06 モル) 加え、内温 110℃で、2 時間攪拌して 2 回目の担持操作を行った。その後、脱水ヘプタンを用いて十分に洗浄を行い、固体触媒成分を得た (チタン担持量 = 1.21 重量%)

## 【0074】

実施例 3 (製造例 2 の触媒利用、炭素数 18 の  $\alpha$  オレフィンを用いた高級  $\alpha$  オレフィン重合体の製造)

加熱乾燥した 10 リットルオートクレーブに、ヘプタン 4000 ミリリットル、1-オクタデセン (C<sub>18</sub>) 4000 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 24.0 ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン 1.2 ミリモルを加え、さらに水素 0.8 MPa 導入した。

攪拌しながら温度を 80℃にした後、製造例 2 で得られた固体触媒成分を Ti 原子換算で 160 マイクロモル加え、120 分間重合した。

重合反応終了後、アセトンで再沈操作を繰り返すことにより、反応物を析出させ、減圧下、加熱乾燥することにより、高級  $\alpha$  オレフィン重合体を 760.0 g 得た。得られた高級  $\alpha$  オレフィン重合体の融点 (T<sub>m</sub>) は、26.2℃, 67.1℃であった。

得られた重合体の物性測定結果を第 1～3 表に示す。

## 【0075】

## 比較例 1

パラフィン (融点 43℃, 純正化学株式会社製) について、物性を測定した結果を第 3 表に示す。

## 【0076】

## 【表 1】

第 1 表

	Mw (PS換算値)	Mw/Mn	TmD (°C)	$\Delta$ HD (J/g)	Tm (°C)	$\Delta$ H (J/g)	Wm (°C)	M2 (モル%)	M4 (モル%)	MR (モル%)	X1 (°)	X強度比 (%)
実施例 1	130000	1.8	46.2	88.2	41.2	78.2	3.3	67.3	38.5	12.5	21	100
実施例 2	113000	1.8	23.0, 37.7	76.1	28.0	64.4	4.9	69.8	42.2	11.2	20	100
実施例 3	290000	4.4	37.4, 70.8	111.9	26.2, 67.1	106	8.4	94.1	88.2	1.9	20.5, 23.1	86.4, 13.6

## 【0077】

## 【表 2】

第 2 表

	固体 NMR 測定による各温度での T1 (ms)													
	°C	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
実施例 1				193	193	127	84	87						
実施例 2			115	101	89	81								
実施例 3	245	241	240	222	220	214	222	220	214	208	78, 252	87, 300	91, 350	

【0078】

【表3】

第3表

	べたつき	熱分解温度 (°C)	しみ出し性1
実施例1	○	396	○
実施例2	△	383	○
実施例3	△	370	○
比較例1	×	290	×

【0079】

実施例4～6及び比較例2

第4表に示す組成にて、キシレン中で140℃に加熱しながら溶解混合した。得られた均一溶液をメタノール中に投入して析出させ、得られたパウダーを真空乾燥した後、190℃の溶融プレス成形にて厚さ2mm、3cm角の板を作製し、特性を評価した結果を第4表に示す。

【0080】

【表4】

第4表

		実施例4	実施例5	実施例6	比較例2
組成 (重量%)	実施例1のポリマー	80	—	—	—
	実施例2のポリマー	—	80	—	—
	実施例3のポリマー	—	—	85	—
	パラフィン(融点42～44℃)	—	—	—	80
	LLDPE (*1)	20	20	10	20
	エチレン系エラストマー (*2)	—	—	5	—
T <sub>m</sub> (°C)		41.6	28.6	28.6, 71.7	27.3, 41.6, 48.3
ΔH (J/g)		62.2	51.0	89.8	77.6
しみ出し性2		○	○	△	×

\*1) 出光石油化学株式会社製 直鎖状低密度ポリエチレン モアテック1018CN

\*2) デュポンダウエラストマー社製 エンゲージ8150

【0081】

実施例7～9

第5表に示す組成にて、日本精蠟株式会社製パラフィンワックス150 (T<sub>m</sub>: 66℃) を用い、90℃に加熱しながら溶融混合した。得られた組成物を100℃の溶融プレス成形にて厚さ2mm、3cm角の板を作製した。特性を評価した結果を第5表に示す。

【0082】

【表5】

第5表

		実施例7	実施例8	実施例9
組成 (重量部)	実施例1のポリマー	100	100	100
	パラフィン150	25	100	400
T <sub>m</sub> (°C)		40.8, 60.2	39.8, 65.5	37.9, 67.3
ΔH (J/g)		112.0	139.6	176.3
べたつき		○	○	△

【0083】

実施例 7～9 は、70℃以上に加熱すれば、蓄熱温度が 40℃と 65℃の二通りの温度制御が可能なものとして扱うことができ、50℃で加熱すれば蓄熱温度が 40℃のものとして扱え、その場合の蓄熱量が少なくなり、気温の高い状態で高温化を回避できることになる。すなわち、蓄熱量の制御により、気温差等による室温制御への影響を回避することができる。

【産業上の利用可能性】

【0084】

以上、詳細に説明したように、本発明の蓄熱材組成物は、側鎖結晶性ポリマーを蓄熱材に用いることにより、べたつきが少なく、高温での分解・蒸発が抑えられ、しみ出しが少なく、融解熱容量の大きな蓄熱材組成物となり、さらには、融点以下でも脆くないなど、施工性・加工性も良好である。

また、蓄熱材の原料として、側鎖結晶性高分子とそれよりも融点 ( $T_m$ ) が 10℃以上高い石油ワックスを複合化することにより融点が複数得られれば、その特性に基づき高温側又は低温側の異なる放熱温度の設定が可能となり、その温度設定で室温差等の温度変化に対処できて、高温又は低温に偏った暖房状態を回避することができる。

本発明の蓄熱材組成物は、建造物や浴槽・浴室、食器、ヘアカーラー、衣服用の繊維や布などに用いて加熱や保温に用いたり、自動車のハンドルやダッシュボード等の内装材、電子材料、冷蔵庫内壁などに用いて、それらの急激な温度上昇を防いだり、衣服や寝具、マスク等の保護具などに用いて、人体に触れたときに人体からの熱を奪うことにより装着者が清涼感を得られ材料として有用である。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 しみ出しやべたつきが少なく、高温での安定性に優れ、床暖房用等の材料に適用すると、室温差等の温度変化に対処でき、高温又は低温に偏った暖房状態を回避できる蓄熱材組成物を提供する。

【解決手段】 蓄熱材 50～100重量%と、結晶性ポリオレフィン (B) 50～0重量%と、エラストマー (C) 50～0重量%とからなり、前記蓄熱材が側鎖結晶性ポリマー (A) を含有する蓄熱材組成物であり、前記蓄熱材が、炭素数 10 以上の  $\alpha$  オレフィンを 50 モル%以上含む高級  $\alpha$  オレフィン重合体 (a) と、それよりも融点 ( $T_m$ ) が 10℃以上高い石油ワックス (b) とからなると好ましい。

【選択図】 なし



**【書類名】** 出願人名義変更届（一般承継）  
**【提出日】** 平成16年10月28日  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【事件の表示】**  
     **【出願番号】** 特願2003-368606  
**【承継人】**  
     **【識別番号】** 000183646  
     **【氏名又は名称】** 出光興産株式会社  
**【承継人代理人】**  
     **【識別番号】** 100078732  
     **【弁理士】**  
     **【氏名又は名称】** 大谷 保  
**【提出物件の目録】**  
     **【物件名】** 承継人であることを証明する書面 1  
     **【援用の表示】** 特許第 1 8 7 3 6 2 9 号（他 9 8 件）に関する「合併による移転  
     登録申請書」（平成 1 6 年 9 月 3 0 日提出）  
     **【包括委任状番号】** 0000937

特願 2 0 0 3 - 3 6 8 6 0 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 6 5 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 6 月 3 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号

氏 名

出光石油化学株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 6 8 6 0 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 8 3 6 4 6 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号
氏 名	出光興産株式会社